

⑥1

Int. Cl.:

~~C 08 C~~

D 06 m

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑥2

Deutsche Kl.:

~~39 b 4-15/02~~

8 k - 3

⑩

Offenlegungsschrift 1419505

⑪

Aktenzeichen: P 14 19 505.3 (P 28014)

⑫

Anmeldetag: 11. Oktober 1961

⑬

Offenlegungstag: 9. Januar 1969

Ausstellungsriorität: —

⑯0

Unionspriorität

⑯1

Datum:

—

⑯2

Land:

—

⑯3

Aktenzeichen:

—

⑯4

Bezeichnung:

Verfahren zum Öl- und Wasserabweisendmachen von Textilien und Mittel zur Durchführung dieses Verfahrens

⑯5

Zusatz zu:

—

⑯6

Ausscheidung aus:

—

⑯7

Anmelder:

E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Del. (V. St. A.)

Vertreter: Abitz, Dr.-Ing. Walter, Patentanwalt, 8000 München

⑯8

Als Erfinder benannt:

Lagerak, Esley Oren, Wilmington; Nelson, Jerry Allen, Newark; Wright, Everett James, Wilmington; Del. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 13. 1. 1968
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

ORIGINAL INSPECTED

DR.-ING. WALTER ABITZ
DR. DIETER MORF.
Patentanwälte

8 München 27, Maximilianstraße 28
Telefon 483225 und 486415
Telegramme: Chemindus München

1419505

6. Mai 1968

OR-3155-A (P 28 014).

P 14 19 505. 2
Neue Unterlagen

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
10th and Market Streets, Wilmington, Del. 19898, U.S.A.

Verfahren zum Öl- und Wasserabweisendmachen von Textilien
und Mittel zur Durchführung dieses Verfahrens

Die Erfindung betrifft neue Mittel, um Fasermaterial, insbesondere Textilien, sowohl wasser- als auch ölabweisend zu machen, und ein Verfahren zu ihrem Einsatz. Im besonderen betrifft die Erfindung die Herstellung von Mischpolymerisaten von Fluoralkylacrylaten oder -methacrylaten mit Methylolacrylamid oder Methylolmethacrylamid, und ihre Aufbringung auf Fasermaterial.

809902/0821

- 1 -

Case 3A

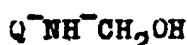
Gesondert wirkende Wasserabweisungsmittel und Ölabweisungsmittel sind für zahlreiche Feststoffe bereits einmal vorgeschlagen worden, aber es existierten bisher im Handel keine Mittel, die dem Behandlungsgut sowohl ein waschechtes Wasserabweisungsvermögen als auch ein waschechtes Ölabweisungsvermögen erteilen. Man hat zwar beobachtet (U.S. 2 642 416), dass Polymerisate bestimmter 1,1-Dihydroperfluoralkylacrylatester die Eigenschaft sowohl der Oleophobie als auch der Hydrophobie besitzen, aber diese Effekte waren auf Textilmaterial gegenüber Waschen oder Trockenreinigen gewöhnlich nicht beständig. Es ist demzufolge ein Ziel der Erfindung, Mittel zur Verfügung zu stellen, die Material, z. B. Textilfasern und Papier, sowohl wasserabweisend als auch ölabweisend machen, und diesen Effekt waschecht hervorzurufen, und zwar sowohl dem Waschen als auch dem Trockenreinigen gegenüber. Ein weiteres Ziel der Erfindung liegt in der Herstellung konzentrierter und beständiger (und deshalb marktfähiger) wässriger Emulsionen, die der Verbraucher einfach mit Wasser verdünnen kann, um eine Behandlungsflotte der gewünschten Verdünnungen bzw. Stärke zu erhalten.

Weitere Vorteile und Zweckangaben der Erfindung gehen aus der nachfolgenden Beschreibung hervor.

BAD ORIGINAL

Case 3A

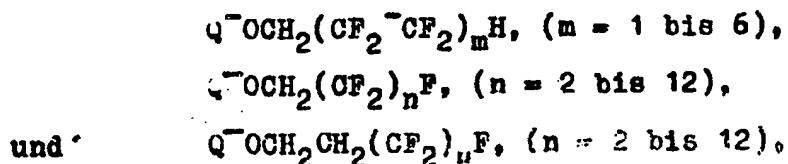
Erfindungsgemäß werden diese Ziele erreicht, indem man einen Fluoralkylester (A) der nachfolgend definierten Zusammensetzung mit einem N-Methylolacrylamid (B), d. h. einer Verbindung der Zusammensetzung



worin Q den Acylrest der Acryl- oder Methacrylsäure (d. h. einen der Reste



darstellt, der Mischpolymerisation unterwirft, vorzugsweise nach der Technik der Emulsionspolymerisation. Der Mengenanteil der Komponente B in dem Mischpolymerisat beträgt 0,25 bis 5 % des Gesamtgewichtes. Der Fluoralkylester (Komponente A) ist ein Ester der Acryl- oder Methacrylsäure. Er kann eine Verbindung der nachfolgend angegebenen Formel oder ein Gemisch von zwei oder mehr solchen Verbindungen sein, nämlich:



BAD ORIGINAL

Case 3A

worin Q die gleiche Bedeutung wie oben hat.

Die bei der oben erwähnten Polymerisation anfallende wässrige Emulsion bzw. der Latex kann mit Wasser verdünnt werden, um ein Behandlungsbad zu erhalten, welches auf das Fasermaterial wie Baumwolle, Wolle, Nylon, Polyesterfaser oder Papier aufgebracht werden kann. Danach wird das Behandlungsgut abgequetscht und, vorzugsweise nach Trocknung 30 Sekunden bis 5 Minuten auf eine Temperatur zwischen 100 und 150° C erhitzt.

Die Mischpolymerivate können nach üblichen Methoden hergestellt werden. Um ständige Wiederholungen zu vermeiden, wird die Erfindung nachfolgend im allgemeinen nur unter Bezugnahme auf Fluoralkylacrylate und Methylolacrylamid erörtert, aber diese beiden Verbindungen sind als typisch für beide Verbindungstypen anzusehen, d.h. auch für die entsprechenden Fluoralkylmethacrylate und Methylolmethacrylamid.

Nach einer bevorzugten Methode wird das Fluoralkylacrylat oder -methacrylat der obigen Formel oder ein Gemisch dieser Fluoralkylester mit der gewünschten Menge von N-Methylolacrylamid in einem wässrigen System emulgiert. Die Emulsion wird in Abwesenheit von Sauerstoff, aber in Anwesenheit eines freie Radikale bildenden Katalysators (z. B. Wasserstoffperoxyd, Benzoylperoxyd, Kaliumpersulfat, 2,2'-Azodiisobutyryl-

BAD ORIGINAL

Case 3A

amidin-dihydrochlorid usw.) erhitzt und das Gemisch etwa 4 bis 16 Stunden bei etwa 50° C gerührt, wobei die Polymerisation erfolgt. Der entstandene Latex wird nun durchgepresst, um ihn von allem nichtdispersierten Material zu befreien. Die abströmende Dispersion, welche das dispersierte Polymerisat enthält, ist einsatzbereit. Dieser wässrige Latex ist eine milchige Dispersion, welche normalerweise 20 bis 40 Gew.-% Mischpolymerisat enthält, je nach der Konzentration der verwendeten Reaktionsteilnehmer. Der Latex kann in dieser Form als Handelsprodukt verkauft werden.

Dieser handelsübliche konzentrierte Latex kann als Klotzflotte verwendet werden, indem man ihn mit Wasser bis auf eine Polymerisatkonzentration von 1 bis 10 Gew.-% des Bades verdünnt. Das textile Behandlungsgut oder auch Papier wird in diesem Bad geklotzt und dann von überschüssiger Flüssigkeit befreit, gewöhnlich mittels Abquetschwalzen, und zwar so, dass die Trockenaufnahme (Trockengewicht Polymerisat auf der Faser) etwa 0,5 bis 10 % vom Gewicht der Faser beträgt. Das Behandlungsgut wird dann mindestens etwa 30 Sekunden auf 100 bis 150° C erwärmt, um eine maximale Dauerhaftigkeit des Behandlungsmittels auf dem Behandlungsgut zu erzielen. Das so behandelte Textilmaterial oder Papier ist gegen Wasser und Öl abweisend und behält dieses Abweisungsvermögen selbst nach vielem Waschen oder Trocknen.

BAD ORIGINAL

- 5 - 809902/0821

Cas 3A

Wenn gewünscht kann man das Mischpolymerisat in Substanz gewinnen, indem man den oben erwähnten wässrigen Latex in Methanol oder Aceton giesst und den ausgefallenen Feststoff abfiltriert und trocknet (vorzugsweise im Vakuum).

Die Polymerisate gemäß der Erfindung sind Feststoffe, die in Wasser, Aceton und Methanol unlöslich sind. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung sind diejenigen Polymerisate bevorzugt, welche verschiedenartige Fluoralkylacrylat- oder -methacrylateinheiten enthalten. Solche Polymerisate werden gewonnen, indem man N-Methylolacrylamid (oder N-Methylmethacrylamid) mit Gemischen von Fluoralkylacrylaten oder -methacrylaten der oben definierten Art polymerisiert.

Beispiele für Fluoralkylester, die zum Aufbau der Mischpolymerisate gemäß der Erfindung verwendet werden können, sind:

- 1H,1H-Pentafluorpropylacrylat,
- 1H,1H,3H-Tetrafluorpropylmethacrylat,
- 1H,1H-Heptafluorbutylmethacrylat,
- 1H,1H,2H,2H-Pentafluorbutylacrylat,
- 1H,1H-Nonafluorpentylacrylat,
- 1H,1H,5H-Octafluorpentylmethacrylat,
- 1H,1H,2H,2H-Heptafluorpentylmethacrylat,

BAD ORIGINAL

Case 3A

1H, 1H-Tridecafluorheptylmethacrylat,
 1H, 1H, 7H-Dodecafluorheptylacrylat,
 1H, 1H-Pentadecafluorooctylacrylat,
 1H, 1H, 8H-Tetradecafluorooctylmethacrylat,
 1H, 1H, 2H, 2H-Tridecafluorooctylacrylat,
 1H, 1H-Heptadecafluoronylmethacrylat,
 1H, 1H, 9H-Hexadecafluoronylacrylat,
 1H, 1H, 2H, 2H-Pentadecafluoronylmethacrylat,
 1H, 1H, 11H-Eicosafuorhendecylmethacrylat,
 1H, 1H-Heneicosafuorhendecylacrylat,
 1H, 1H-Tricosafuordodecylacrylat,
 1H, 1H, 2H, 2H-Heneicosafuordodecylmethacrylat

und Gemische von zwei oder mehr dieser Verbindungen.

Im allgemeinen ist die Abweisungswirkung besser, wenn n zunimmt.

Die obigen Fluoralkylester können hergestellt werden, indem man Acryl- oder Methacrylsäure mit einem der Polyfluoralkohole verestert, die den herzustellenden Estern entsprechen. Diese Alkohole können ihrerseits wie folgt hergestellt werden:

Die 1H, 1H-Polyfluoralkohole werden durch Reduktion von Perfluoralkansäuren mit Lithiumaluminiumhydrid gewonnen (vgl.

Case 3A

U.S. 2 666 797). Die 1H,1H,0H-Polyfluoralkohole werden hergestellt, indem man Tetrafluoräthylen mit Methanol umsetzt (vgl. U.S. 2 559 628). Die 1H,1H,2H,2H-Polyfluoralkohole werden hergestellt, indem man ein 1-Jodpolyfluoralkan der Formel $C_nF_{2n} + J$ mit Vinylacetat zur Umsetzung bringt und das als Zwischenprodukt gebildete Acetat-Additionsprodukt mit Zink reduziert, wodurch man den gewünschten Polyfluoralkohol erhält. Die Herstellung von 1H,1H,2H,2H-Pentadecafluor-1-nananol wird hier als Beispiel erläutert.

Beispiel 1

Ein Gemisch äquimolarer Mengen (0,1 Grammol) Vinylacetat und 1-Jodpentadecafluorheptan und 0,1 g 2,2'-Azodiisobutyronitril werden unter Stickstoff 5 Stunden unter Röhren auf 80 bis 90° C erhitzt. Dann setzt man einen weiteren Anteil von 0,1 g 2,2'-Azodiisobutyronitril und 4,0 g 1-Jodpentadecafluorheptan hinzu und setzt das Erhitzen 2 Stunden bei 75° C fort. Das nicht umgesetzte 1-Jodpentadecafluorheptan wird bei 8 mm Druck und einer Kolbentemperatur von 60° C abdestilliert. Der flüssige Rückstand macht etwa 57 g aus. Er besteht im wesentlichen aus 1H,2H,2H-Jodpentadecafluoronylacetat.

Zu einer Lösung von 55 g dieses Jodpolyfluornonylacetates in 100 ml 95%igem Äthanol setzt man im Verlauf einer Stunde

BAD ORIGINAL

Case 3A

wurde unter starkem Röhren bei 60° C eine Aufschämmung von 20 g Zinkstaub in 50 ml 95%igem Äthanol und 10 ml konzentrierte Salzsäure zu. Im Verlaufe der Reaktion werden zwei 5-ml-Anteile von konzentrierter Salzsäure zugesetzt, damit das Zink weiter reagiert. Man setzt das Röhren des Gemisches eine Stunde fort, kühlt auf 25° C und vermischt es in einem Scheidetrichter mit 100 ml kaltem Wasser. Die ölige Schicht (37 g) wird abgezogen und mit einer Chloroformlösung des aus der wässrigen Schicht extrahierten Materials versetzt. Nach Abdestillieren des Chloroforms bis zu einer Temperatur von 110° C bleiben 40 g Produkt zurück.

Dieses Produkt wird mit 50 ml einer 10%igen äthylalkoholischen Lösung von KOH eine Stunde auf 60° C erhitzt, in Wasser gegossen und dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wird über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Chloroform abgestreift. Bei 84° C und 10 mm Hg geht reines 1H,1H,2H,2H-Pentadecafluor-1-nonanol über. Der Brechungsindex (n_D^{25}) beträgt 1,3164.

In entsprechender Weise werden andere 1H,1H,2H,2H-Polyfluoralkohole aus 1-Jodpolyfluoralkanen und Vinylacetat gewonnen. Das 1H,1H,2H,2H-Heptafluor-1-pentanol siedet bei 760 mm Hg bei 128° C; $n_D^{25} = 1,3100$.

BAD ORIGINAL

Case 3A

Das Aufklotzen der Mischpolymerisatemulsionen gemäss der Erfindung auf Textilgut oder Papier erfolgt vorzugsweise aus wässrigen Bädern und unter sauren Bedingungen, z. B. bei pH 2 bis 4.

Es wurde beobachtet, dass nach dem Waschen des behandelten Textilgutes die Werte für das Abweisungsvermögen oft viel niedriger als ursprünglich liegen. Es wurde jedoch gefunden, dass eine einfache Bügelbehandlung des gewaschenen Materials den Abweisungseffekt wiederherstellt. Um also den grösstmöglichen Nutzen aus diesen neuen Mitteln zu ziehen, soll das gewaschene Behandlungsgut vor Verwendung gebügelt werden.

Das Öl- und Wasserabweisungsvermögen wird nach bekannten Methoden bewertet:

Die Bewertung des Wasserabweisungsvermögens erfolgt nach dem Sprühtest "Standard Spray Method", der in dem "The American Association of Textile Chemists and Colorists Technical Manual and Yearbook", 1956, Seite 132 beschrieben ist.

Die Bewertung des Ölabweisungsvermögens beruht auf den unterschiedlichen Eindringeigenschaften von Mineralöl ("Nujol") und n-Heptan. Gemische dieser beiden Kohlenwasserstoffflüssigkeiten, die in allen Mengenverhältnissen mischbar sind, zeigen Eindringeigenschaften, die der Menge des n-Heptans im

H

Cas 3A

Gemisch proportional sind.

Zur Bestimmung der Ölabweisung eines behandelten Gewebes legt man 20,3 x 20,3-cm-Proben des Gewebes auf einen Tisch und bringt einen Tropfen des Testgemisches vorsichtig auf die Gewebeoberfläche auf. Nach drei Monaten werden Benetzung und Penetration des Gewebes visuell beobachtet. Aus der nachfolgenden Tabelle wird diejenige Zahl, die dem Gemisch entspricht, welches den höchsten Prozentgehalt an Heptan enthält und das Gewebe nicht durchdringt oder benetzt, als Bewertung des Ölabweisungsvermögens genommen:

Ölabweisungs- wert	Vol.-% Heptan	Vol.-% "Nujol"
100 (+)	60	40
100	50	50
90	40	60
80	30	70
70	20	80
50	0	100
0	-	keine Beständigkeit gegenüber "Nujol" (d. h. Penetration binnen drei Minuten)

Gewöhnlich liegen annehmbare Werte für die Ölabweisung bei 70 und darüber, doch erhält man manchmal auch bei Werten von etwa 50 in gute Wirkung gegen Ölaufnahme.

BAD ORIGINAL

Case 3A

Die nachfolgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung, ohne sie erschöpfend zu kennzeichnen. Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 2

2 Teile N-Methylolacrylamid, 3,5 Teile Natriumlaurylalkoholsulfat und 180 Teile ausgekochtes Wasser (zur Entfernung von Sauerstoff) werden 20 Sekunden in einer Kolloidmühle homogenisiert. Dann setzt man 98 Teile 1H,1H -Pentadecafluorooctylacrylat hinzu und homogenisiert das Gemisch 3 Minuten. Das Gemisch wird dann in ein Rührgefäß gegossen und auf $50^{\circ}C$ erhitzt; man setzt 24 Teile einer Lösung, welche 0,8 Teile Kaliumpersulfat in 36 Teilen gekochtem Wasser enthält, hinzu und röhrt das Gemisch unter Stickstoff 4 Stunden bei $50^{\circ}C$. Dann setzt man die restlichen 12 Teile Kaliumpersulfatlösung hinzu und setzt die Polymerisation 12 weitere Stunden fort. Die entstandene wässrige Suspension, die etwa 30 Gew.% Mischpolymerisat enthält, hat einen pH-Wert zwischen 2 und 4 und ist direkt für den Einsatz verwendbar.

Das Mischpolymerisat kann isoliert werden, indem man die Suspension in ein grosses Volumen Methanol giesst und das feste Produkt abfiltriert. Die Analyse ergibt einen Stickstoffgehalt von 0,23 % und einen Fluorgehalt von 61,2 %.

Um ein Klotzfilter herzustellen, wird die wässrige Susp.

Case 3A

sion mit Wasser bis auf einen Polymerisatgehalt von 5 Gew.% verdünnt. Gewebe aus Cellulosematerial wird in die Klotzflotte getaucht und von überschüssiger Flüssigkeit durch Abquetschen befreit. Das Gewebe wird dann getrocknet und in einem Ofen 3 Min. auf 150° C erhitzt. Das auf diese Weise behandelte Gewebe zeigt im allgemeinen eine Gewichtszunahme von etwa 4 bis 5 % (Trockenaufnahme) und hat ein Ölabweisungsvermögen von 80.

Um die Beständigkeit dieses Effektes zu erproben, wird das behandelte Gewebe 15 Minuten unter Rühren bei 70 bis 80° C in einer 0,2%igen Lösung eines für Einsatz unter erschwerten Bedingungen bestimmten Detergents (Tide) gewaschen; es wird dann aufeinanderfolgend in siedendem Wasser und in kaltem Wasser gespült und schliesslich getrocknet. Dann wird das Gewebe bei 235° C gebügelt. Bei einem solchen Test bleibt der Ölabweisungswert des Gewebes nach mehrfachen aufeinanderfolgenden Wasch- und Bügelvorgängen auf 80 und fiel erst nach der achten Behandlung etwas ab, und zwar nur auf 70.

Eine Kontrollprobe des Gewebes, das in entsprechender Weise mit einem Polymerisat behandelt wurde, das zu 100 % aus 1H,1H-Pentadecafluorooctylacrylat aufgebaut ist (also ohne Methylolacrylamid), zeigt nach einem dreimaligen Wasch- und Bügelvorgang einen Ölabweisungs-Wert von 50 und verliert nach 4-maligem Waschen praktisch sein gesamtes Abweisungsvermögen.

BAD ORIGINAL

Case 3A

Wenn man ein Stück Karmgarnwolle in der gleichen Weise wie das Baumwollgewebe bis zu einer Trockenaufnahme von 5 % mit dem Mischpolymerisat dieses Beispiels behandelt und es dann abhängt, beträgt sowohl der Wasserabweisungs- als auch der Ölabweisungs-Wert nach Trocknen und Bügeln 70. Nach Trockenreinigung mit Stoddard's-Lösungsmittel haben die Abweisungswerte keine Änderung erfahren.

Ein Mischpolymerisat, das wie oben beschrieben aus 1H,1H-Pentadecafluorooctylmethacrylat und N-Methylolacrylamid hergestellt wurde, ergibt ähnliche Wasser- und Ölabweisungseffekte auf Baumwoll- und Wollgeweben.

Beispiel 3

Nach der in Beispiel 2 angegebenen Methode stellt man eine Emulsion her, welche 1 Teil N-Methylolacrylamid, 99 Teile 1H,1H-Pentadecafluorodecylacrylat, 3,5 Teile Natriumlaurylalkoholsulfat und 180 Teile gekochtes Wasser enthält, und polymerisiert diese, wobei man eine Lösung von 0,8 Teilen Kaliumpersulfat in 36 Teilen gekochtem Wasser als Polymerisationserreger verwendet.

Die Bewertung der Ergebnisse erfolgt wie in Beispiel 1 auf Baumwolle und Wolle, jedoch mit der Massgabe, dass hier ein 1%iges Klotzbad verwendet und mit einer Trockenaufnahme von 1 % gearbeitet wird. Es wurden im wesentlichen die gleichen Ergebnisse erzielt.

Case 3A

In ähnlicher Weise wird aus $1H, 1H, 2H, 2H$ -Pentadeafluor-nonylacrylat oder -methacrylat anstelle des $1H, 1H$ -Nonadecafluordecylacrylates ein Mischpolymerisat erhalten, das einem Baumwollgewebe nach Aufbringen aus seinem Latex ein hohes Wasser- und Ölabweisungsvermögen verleiht.

Beispiel 4

2 Teile N-Methylolacrylamid, 3,5 Teile Natriumlaurylalkoholsulfat und 180 Teile gekochtes Wasser (um den Sauerstoff zu entfernen) werden 20 Sekunden in einer Kolloidmühle homogenisiert. Dann setzt man im Verlaufe einer Minute ein Gemisch von 30 Teilen $1H, 1H, 11H$ -Eicosfluorhendecylacrylat und 68 Teilen $1H, 1H, 7H$ -Dodecafluorheptylacrylat zu und homogenisiert das Gemisch 3 Minuten. Das Gemisch wird dann in eine mit einem Rührwerk ausgestattete Flasche gegossen und auf $50^{\circ} C$ erhitzt. Man setzt 24 Teile einer Lösung hinzu, welche 0,8 Teile Kaliumpersulfat in 36 Teilen gekochtem destilliertem Wasser enthält, und röhrt das Gemisch unter Stickstoff 4 Stunden bei $50^{\circ} C$. Dann setzt man die restlichen 12 Teile Kaliumpersulfatlösung hinzu und setzt die Polymerisation 12 Stunden fort.

Die so entstandene wässrige Suspension hat einen pH-Wert von 2,4 und enthält ungefähr 30 Gew.% Mischpolymerisat. Sie wird in mehrere Anteile unterteilt. Aus einem Anteil wird das

Case 3A

Mischpolymerisat isoliert, indem man die Suspension in ein grosses Volumen Methanol giesst und das feste Produkt abfiltriert. Die Analyse ergibt einen Stickstoffgehalt von 0,30 %; der für das Mischpolymerisat berechnete Stickstoffgehalt beträgt 0,28 %.

Ein anderer Teil der wässrigen Suspension wird von einer geringen Menge von festem Material abgetrennt und mit Wasser auf einen Polymerisatgehalt von 5 Gew.% verdünnt. Das Polymerisat wird auf ein Gewebe aus Cellulosefaser aufgeklotzt, indem man das Gewebe in die Klotzflotte eintaucht und die überschüssige Flüssigkeit ausdrückt. Das Gewebe wird dann getrocknet und in einem Ofen 3 Minuten auf 150° C erhitzt. Die Gewichtszunahme beträgt 3,2 %, der Ölabweisungs-Wert 80 und der Wassersprüh-Wert 70.

Das so behandelte Gewebe wird 15 Minuten unter Rühren bei 70 bis 80° C in einer 0,2%igen Lösung eines für Einsatz unter erschwerten Bedingungen bestimmten Detergents (Tide) gewaschen; es wird dann aufeinanderfolgend in siedendem Wasser und in kaltem Wasser gespült und getrocknet und dann bei 235° C geblügelt. Nach einem derartigen Wasch- und Bügelvorgang beträgt der Ölabweisungs-Wert 70 und bleibt auf dieser Höhe, wenn man das Gewebe 14-mal aufeinanderfolgend wäscht und bügelt.

BAD ORIGINAL

Case 3A

Eine Kontrollprobe, bei der das Mischpolymerisat aus 30 % 1H, 1H, 11H-Eicosafluorhendecylacrylat und 70 % 1H, 1H, 7H-Dodecafluorheptylacrylat (aber ohne Methylolacrylamid) hergestellt war, verliert nach 10-maligem Waschen den grössten Teil seines Abweisungsvermögens, und 46 % des auf die Faser aufgebrachten Behandlungsmittels ist durch das Waschen entfernt worden.

Beispiel 5

Nach der Methode von Beispiel 4 wird eine Emulsion hergestellt, die 2 Teile N-Methylolacrylamid, 30 Teile 1H, 1H, 11H-Eicosafluorhendecylacrylat, 68 Teile 1H, 1H, 5H-Octafluorpentylacrylat, 3,5 Teile Natriumlaurylalkoholsulfat und 180 Teile gekochtes destilliertes Wasser enthält. Diese Emulsion wird unter Verwendung einer Lösung von 0,8 Teilen Kaliumpersulfat in 36 Teilen gekochtem destilliertem Wasser als Polymerisationserreger polymerisiert. Baumwollgewebe, das in der in Beispiel 4 beschriebenen Weise behandelt wird, hat einen Ölabweisungswert von 80 und einen Sprühwert von 70. Nach 10-maligem Waschen beträgt der Ölabweisungswert 70 und der Sprühwert 70.

Ein Stück Filterpapier wird mit einem wässrigen Latex behandelt, der 5 Gew.% des obigen Polymerisates enthält, und zwar bis zu einer Trockenaufnahme von 5,2 %. Das behandelte

Case 3A

Papier wird 2 Minuten bei 150° C getrocknet. Es hat einen Ölabweisungs-Wert von 90 und das Wasserabweisungsvermögen ist ebenfalls gut.

Wenn man anstelle der oben beschriebenen Acrylatester nun mehr Methacrylatester der Perfluoralkohole verwendet, erzielt man ähnliche Werte des Wasser- und Ölabweisungsvermögens.

Beispiel 6

Nach der allgemeinen Methode von Beispiel 4 wird eine Emulsion hergestellt, die 0,5 Teile N-Methylolacrylamid, 69,5 Teile 1H,1H,7H-Dodecafluorheptylacrylat, 30 Teile 1H,1H,11H-Eicosfluorhendecylacrylat, 3,5 Teile Natriumlaurylalkoholsulfat und 180 Teile gekochtes destilliertes Wasser enthält. Diese Emulsion wird unter Verwendung einer Lösung von 0,8 Teilen Kaliumpersulfat in 36 Teilen gekochtem destilliertem Wasser als Polymerisationserreger polymerisiert. Das so gewonnene Mischpolymerisat enthält 0,10 Gew.-% Stickstoff, was einem N-Methylolacrylamid-Gehalt von 0,4 Gew.-% im Polymerisat entspricht. Baumwollgewebe, das mit diesem Polymerisat in der gleichen Weise behandelt wird, wie es in Beispiel 4 beschrieben ist, hat ein gutes Öl- und Wasserabweisungsvermögen. Nach 3-maligem Waschen und anschliessendem Bügeln ist das Öl- und Wasserabweisungsvermögen praktisch das gleiche wie vor der Waschbehandlung.

Beispiel 7

Nach der in Beispiel 4 angegebenen Methode wird eine Emulsion hergestellt, die 2 Teile N-Methylolacrylamid, 98 Teile 1H,1H,9H-Hexadecafluoronylacrylat, 3,5 Teile Natriumlaurylalkoholsulfat und 180 Teile gekochtes destilliertes Wasser enthält. Diese Emulsion wird unter Verwendung einer Lösung von 0,8 Teilen Kaliumpersulfat in 36 Teilen gekochtem destilliertem Wasser als Polymerisationserreger polymerisiert. Die Analyse des Stickstoffgehaltes ergibt, dass das als Produkt gewonnene Polymerisat 1,3 Gew.% N-Methylolacrylamidgruppen enthält. Baumwollgewebe, das mit diesem Polymerisat in der gleichen Weise behandelt wird, wie in Beispiel 4 beschrieben ist, hat einen Ölabweisungs-Wert von 70. Nach einmaligem Waschen beträgt der Ölabweisungs-Wert 70 und der Sprühwert 70.

Ähnliche Ergebnisse werden erzielt, wenn man das Verfahren dieses Beispiels wiederholt, jedoch anstelle des Acrylates 98 Teile 1H,1H,9H-Hexadecafluoronylmethacrylat verwendet.

Beispiel 8

Nach der in Beispiel 4 beschriebenen Methode werden 15 Teile 1H,1H,11H-Eicosfluorhendecylacrylat, 34 Teile 1H,1H,7H-Dodecafluorheptylacrylat, 1 Teil N-Methylolacrylamid und

BAD ORIGINAL

Case 3A

90 Teile gekochtes destilliertes Wasser emulgiert, wobei man 1,75 Teile Natriumaurylalkoholsulfat als Emulgiermittel und 0,5 Teile Natriumborat als Puffer verwendet, um den pH-Wert bei etwa 8 zu halten. Man erhitzt die Emulsion auf 50° C und setzt eine Lösung von 0,4 Teilen Kaliumpersulfat und 0,2 Teilen Natriumbisulfit in 18 Teilen gekochtem destilliertem Wasser zu. Man erhitzt das Gemisch und röhrt es 16 Stunden bei 50° C. Das Gemisch wird dann abgekühlt und filtriert.

Das Filtrat ist ein Latex mit 28,2 % Festanteilen und einem pH-Wert von 8,3. Das Polymerisat wird isoliert, indem man den Latex in Methanol gießt und das koagulierte Polymerisat mit Wasser wäscht. Dieses Polymerisat ist in Aceton unlöslich und hat im wesentlichen die gleiche Zusammensetzung wie das gemäß Beispiel 4 gewonnene Produkt.

Durch Verdünnen dieses Latex mit Wasser bis auf einen Feststoffgehalt von etwa 5 % wird eine Klotzflotte hergestellt, deren pH-Wert 7,6 beträgt. Baumwolle, die mit dieser Dispersion behandelt wird (2,8 Gew.% der Faser), hat einen Ölabweisungs-Wert von 50. Nach 16 Wasch- und Bügel-Zyklen ist der Ölabweisungs-Wert auf 50 geblieben.

Es wird eine ähnliche Klotzflotte hergestellt und der pH-Wert derselben mittels Schwefelsäure auf 2,4 eingestellt.

BAD ORIGINAL

Cas 3A

Baumwolle, die mit dieser Dispersion behandelt wurde, bis die Baumwolle 3,2 % Polymerisat enthält, hat einen Ölabweisungs-Wert und einen Wasserabweisungs-Wert von 80. Nach 14 Wasch- und Sprüh-Zyklen und Bügeln bleiben das Öl- und Wasserabweisungsvermögen auf 80.

Beispiel 9

Man setzt 2 Teile Ammoniumdi-(1H,1H,7H-Dodecafluorheptyl)-phosphat (U.S. 2 597 702) und 1 Teil N-Methylolacrylamid zu 100 Teilen gekochtem destilliertem Wasser zu und homogenisiert das Gemisch, um das Inlösungsgehen zu fördern. Nun wird unter kräftigem Rühren ein Gemisch von 15 Teilen 1H,1H,11H-Eicosfluorhendecylacrylat und 34 Teilen 1H,1H,5H-Octafluor-pentylacrylat zugesetzt. Man erhitzt dieses Gemisch auf 50° C und setzt 0,2 Teile Kaliumpersulfat als Polymerisationserreger zu. Man hält das Reaktionsgemisch 9 Stunden auf 50° C, um die Polymerisation zu Ende zu führen. Das Produkt ist eine milchige Emulsion, die kein Koagulat enthält. Ihr pH-Wert beträgt 4,0, und ihr Festanteil 32,7 Gew.%. Wenn dieses Produkt aus einer Klotzflotte von 5 Gew.% und einem pH-Wert von 2,5 bis zu einer Trockenaufnahme von 4,3 % auf Baumwolle aufgeklotzt und die so behandelte Baumwolle an Luft getrocknet und gebügelt wird, ist das bleibende Öl- oder Wasserabweisungsvermögen des behandelten Gewebes sehr gut.

Case 3A

Es werden praktisch die gleichen Ergebnisse erzielt, wenn bei der Arbeitsweise des vorstehenden Beispiels die Ammoniumsalze von Perfluoroctansäure oder ω -Hydroperfluoronansäure als Dispergiermittel verwendet werden.

Wenn man das Verfahren des Beispiels 4 wiederholt, nur anstelle von N-Methylolacrylamid nunmehr Acrylamid verwendet, ist das durch den so gewonnenen Latex auf Baumwollgewebe hervorgerufene Öl- und Wasserabweisungsvermögen nicht wesentlich. So betrug bei einem Test, bei welchem die Trockenaufnahme auf dem Gewebe 4,6 Gew.% betrug, das anfängliche Öl- und Wasserabweisungsvermögen 70, aber dieser Wert wurde nach einmaligem Waschen bis auf 0 herabgesetzt. Es war unmöglich, durch Bügeln des gewaschenen Gewebes die Abweisungswerte auf über 0 zu erhöhen.

Beispiel 10

98 Teile 1H,1H -Pentafluorpropylacrylat werden unter Röhren in einer in einem Rundkolben als Polymerisationsgefäß befindlichen Lösung emulgiert, die aus 180 Teilen gekochtem destilliertem Wasser, 4 Teilen Natriumlaurylalkoholsulfat, 0,49 Teilen Natriumborat und 0,4 Teilen Kaliumpersulfat besteht. Man erhitzt die Emulsion auf 55° C und setzt 2 Teile N-Methylolacrylamid hinzu. Man hält das Gemisch unter Röhren 20 Stunden auf einer Temperatur zwischen 50 und 55° C. In dieser Zeit erfolgt eine 94%ige Polymerisation

Case 3A

der Monomeren, wodurch eine wässrige Suspension mit einem Festanteilgehalt von etwa 33 % entsteht. Der Stickstoffgehalt der Feststoffe beträgt 0,24 %; der berechnete Wert beträgt 0,28 %.

Wenn dieses Polymerisat auf Baumwollpopeline aufgeklebt wird, indem man das Gewebe in die Klotzflotte eintaucht und die überschüssige Flüssigkeit abpresst, das Gewebe trocknet und 3 Minuten auf 150° C erhitzt, ist es öl- und wasserabweisend geworden. Die prozentuale Gewichtszunahme des Gewebes (d. h. die Trockenaufnahme an Polymerisat) und die dabei ermittelten Werte für das Öl- und Wasserabweisungsvermögen sind nachfolgend zusammengestellt:

Ausmass des Aufziehens als Gewichtszunahme des Gewebes in %	Ölabweisungs-Wert		Wassersprüh-Wert	
	anfänglich	nach 3-maligem Waschen	anfänglich	nach 3-maligem Waschen
2	70	60	50	50
1	70	60	50	50
0,5	70	50	50	50

Ähnliche Ergebnisse werden erzielt, wenn man in dem vorstehenden Beispiel anstelle des Acrylates 98 Teile 1H,1H-Pentafluorpropylmethacrylat verwendet.

BAD ORIGINAL

Case 3A

Beispiele 11

Die nachfolgende Tabelle erläutert die Herstellung ternärer Polymerisate unter Verwendung verschiedener Gemische eines 1H,1H-Polyfluoralkylacrylates und eines 1H,1H,9H-Polyfluoracrylates mit N-Methylolacrylamid, sowie die Aufbringung der so gewonnenen Polymerisate auf verschiedene Fasern.

Ansatz-Nr.		1	2	3
Bestandteile des Polymerisates (Gew.-%):	A	88	49	10
	B	10	49	88
	C	2	2	2
Abweisungs- werte bei	Baumwolle Öa	60	70	70
	Wa	50	50	50
Wolle- Gabardine	Öa	50	60	60
	Wa	50	50	50
Nylon	Öa	60	70	70
	Wa	50	50	50
Polyester- faser	Öa	60	70	70
	Wa	50	50	50
Wolle, Kammgarn	Öa	50	60	60
	Wa	50	50	50

Erläuterung der Abkürzungen:

A = 1H,1H,9H-Hexadecafluoronylacrlyat

B = 1H,1H-Pentafluorpropylacrylat

C = N-Methylolacrylamid

Öa = Ölabweisungs-W rt

Wa = Wasserabweisungs-Wert Spritzwasser

BAD ORIGINAL

Cas 3A

Die Drei-Komponenten-Polymerisate werden als wässrige Dispersionen hergestellt. Ein Gemisch von 65 Teilen Wasser, 2,5 Teilen einer 50%igen wässrigen Lösung von Octadecyltrimethylammoniumchlorid und 10 Teilen jedes der drei Gemische der 3 angegebenen Monomeren wird in eine unter Stickstoff gehaltene Flasche eingetragen, während man die Temperatur auf 50° C erhöht. An dieser Stelle setzt man 0,1 Teile 2,2'-Azodiisobutyramidindihydrochlorid, in 10 Teilen Wasser gelöst, hinzu, um die Polymerisation zu erregen. Man lässt die Polymerisation unter Rühren 6 Stunden bei 50° C fortschreiten. Die so erhaltenen stabilen Dispersionen enthalten etwa 11 % Pestanteile.

Teile dieser wässrigen Dispersionen werden mit Wasser verdünnt, um Klotzflotten zu erhalten, die 3 Gew.% Polymerisat enthalten. Das Polymerisat wird auf das Gewebe aufgeklotzt, indem man eine 8-g-Probe des Gewebes in die Flotte eintaucht und das gleiche Gewicht an 3%iger Dispersion aufnehmen lässt. Das behandelte Gewebe wird dann an Luft getrocknet und in einem Umluftofen 2 Minuten bei 175° C getrocknet.

Wenn in den obigen Polymerisatansätzen anstelle des 1H,1H-Pentafluorpropylacrylats nunmehr 1H,1H,2H,2H-Heptafluorpentylmethacrylat verwendet wird, werden ähnliche Wasser- und Ölabweisungseffekte auf den verschiedenen Fasern erzielt.

BAD ORIGINAL

Wenn man die Verfahren gemäss Beispiel 2 bis 11 mit der Ausnahme wiederholt, dass man in jedem Beispiel das N-Methylolacrylamid durch die gleiche Gewichtsmenge N-Methylolmethacrylamid ersetzt, erhält man Mischpolymerivate, die in gleicher Weise eine erhöhte Waschfestigkeit ergeben, insbesondere hinsichtlich des Ölabweisungsvermögens. Das wird weiter in den nachfolgenden Beispielen erläutert:

Beispiel 12

Es werden nebeneinander 3 Polymerivate aus nachfolgenden Ansätzen hergestellt:

	I	II	III
N-Methylolacrylamid	-	2	-
N-Methylolmethacrylamid	-	-	2
1H,1H,2H,2H-Tridecafluor-octylmethacrylat	98	98	98
Octadecyltrimethylammoniumbromid	4	4	4
Aceton	80	80	80
Wasser	270	270	270
2,2'-Azodibutyramidindihydrochlorid	0,1	0,1	0,1

Man bringt diese Ansätze mit Ausnahme des Katalysators (2,2'-Azodibutyramidindihydrochlorid) in ein Polymerisationsgefäß und spült mit Stickstoff. Dann werden die Chargen auf 60° C erhitzt. Die Polymerisation wird durch Zusatz des Katalysators erregt und 3 Stunden fortgesetzt. Bei jeder Polymerisation beträgt der Umwandlungsgrad im Polymerisat 97 bis 100 %.

BAD ORIGINAL

Case 3A

27

Jede der so erhaltenen wässrigen Dispersionen I, II und III wird mit Wasser auf einen Polymerisatgehalt von 2 Gew.% verdünnt. Nun wird Baumwollpopeline mit jeder Dispersion bis auf 100 % Gewichtsaufnahme geklotzt, um eine 2%ige Beladung der Faser mit dem Behandlungsmittel zu erreichen (2 % O.W.F.). Nachstehend wird das anfängliche Öl- und Wasserabweisungsvermögen des behandelten Gewebes und die Beibehaltung dieser Eigenschaften während des Waschens und Trockenreinigens angegeben:

Ölabweisungs-Werte

	Polymerisat anfänglich	nach einem maligen Waschen	nach fünfmaligen Waschen	nach einer maligen Trockenreinigung	nach fünfmaligen Trockenreinigung
I Kontrolle	100	0	0	90	80
II	100 ⁺	80 ⁺	80	100	100
III	100	90	50	100	100

Wassersprühstest-Werte

Polymerisat	anfänglich	nach einmaliger Trockenreinigung
I	90	50 ⁺
II	80 ⁺	80
III	80	80

Cas 3A

28

B i s p i l 13

Aus den nachfolgend angegebenen Ansätzen (Gewichtsteile) werden zwei Polymerisate hergestellt:

	IV	V
Wasser	222	240
Octadecyltrimethylammoniumbromid	4	4
Gemisch von Polyfluoralkylmethacrylaten	100	100
Aceton	80	30
N-Methylolacrylamid	-	4
2,2'-Azodibutyramidihydrochlorid	0,04	0,01

+) Das Gemisch besteht aus Verbindungen der Formel $F(CF_2)_nCH_2CH_2O.CO.C(CH_3)=CH_2$, worin $n = 6, 8$ und 10 in den Mengenverhältnissen von $3 : 2 : 1$ ist.

Man bringt die Polymerisationsansätze ohne den Katalysator in eine Polymerisationsapparatur ein und spült mit Stickstoff, um den Sauerstoff zu entfernen. Die Ansätze werden nun auf $60^\circ C$ erhitzt. Die Polymerisation wird durch Zusatz des 2,2'-Azodibutyramidihydrochlorids erregt und 3 Stunden fortgesetzt. Die Umwandlung in Polymerisat beträgt in jedem Falle etwa 98 %.

Cas 3A

29

Die Polymerisate werden auf Baumwollpopeline bis zu einer Beladung von 2 % aufgeklotzt, die Gewebe an Luft getrocknet und 2 Minuten bei 170° C gehärtet. Die Werte für die Ölabweisung und den Wassersprühtest sind folgende:

Ölabweisungs-Werte

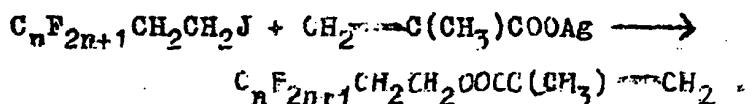
Polymerisat	anfänglich	nach einmaligem Waschen	nach dreimaligem Waschen
IV	90	0	-
V	100	90	80

Wassersprühtest-Werte

Polymerisat	anfänglich	nach einmaligem Waschen	nach dreimaligem Waschen
IV	90	0	-
V	70+	50	50

Diese Werte zeigen, dass der Zusatz von N-Methylolacrylamid die Beständigkeit des Öl- und Wasserabweisungsvermögens gegenüber wiederholtem Waschen merklich verbessert hat.

Die in den Beispielen 12 und 13 verwendeten Polyfluoralkylester können nach der in Beispiel 1 angegebenen Methode oder auch nach einer anderen Methode hergestellt werden, die sich schematisch wie folgt darstellen lässt:



Die Jodide $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{J}$ werden hergestellt, indem man $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ mit Äthylen umsetzt (vgl. Haszeldine u.a., J. Chem. Soc., 1949, 2856; 1950, 3041 und Park u.a., WADC 56-590, Teil II. ASTIA 151014; J. Org. Chem., 23, 1166 (1958). Die Jodide $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{J}$ sind nach den Methoden von Haszeldine u.a. (Nature, 167, 139 (1951); J. Chem. Soc. 1953, 3761) und Brice and Simons (J.A.C.S., 73, 4016 (1951)) erhältlich.

In den vorstehenden Beispielen sind zwar besonders Baumwoll- oder Wollgewebe erläutert, die neuen Mittel gemäß der Erfindung können aber mit gleicher Wirkung und für den gleichen Zweck auch auf andere Textilfasern aufgebracht werden, wie Nylon, Acrylfasern und Polyesterfasern sowie auf gemischte Textilien, z. B. Gemische von Wolle mit Polyacrylnitrilfasern. Die neuen Mittel gemäß der Erfindung sind auch auf nichttextile Fasermaterialien, wie Papier anwendbar, aber auch auf nichtfasrige Folien, z. B. Folien aus Cellulosehydrat oder Celluloseester.

Beispiel 14

Anteile der in Beispiel 11 beschriebenen wässrigen Dispersionen werden wie in Beispiel 11 angegeben mit Wasser verdünnt, um Klotzflotten mit 3 Gew.% Polymerisat herzustellen. Klotzflotten

BAD ORIGINAL

dieser Art werden aus jedem der in Beispiel 11 angegebenen Terpolymerisats hergestellt. Streifen aus unbehandelter Cellophanfolie (Cellulosehydratfolie) werden in die entsprechenden Klotzflotten getaucht. Die eingetauchten Proben werden bei Raumtemperatur durch Abtropfenlassen getrocknet und 2 Minuten auf 180° C erhitzt. Sie besitzen nach dieser Behandlung ein hohes Öl- und Wasserabweisungsvermögen.

Die Messung des Abweisungsvermögens erfolgt in diesem Beispiel, indem man in jedem Falle den Berührwinkel bestimmt, wie es von W.C. Bigelow u.a. in Journal of Colloid Science, Band 1, Seite 520 beschrieben ist. In vorliegendem Falle wird jedoch der fortschreitende Berührwinkel gemessen. Das bedeutet der Grenzwert, dem sich der Berührwinkel nähert, wenn die Grösse der flüssigen Kugelchen (Öl oder Wasser) auf der Cellophanoberfläche durch Zusatz weiterer Tröpfchen der gleichen Flüssigkeit erhöht wird.

Es wurde gefunden, dass der fortschreitende Berührwinkel bei Hexadecan als der ölichen Flüssigkeit in dem behandelten Cellophan einen Wert erreicht, der von 64 bis 73° variiert (gemäss dem in der Klotzflotte verwendeten Terpolymerisat), während der Winkel für unbehandeltes Cellophan 0° beträgt. Im Falle von Wasser variiert der fortschreitende Berührwinkel für die drei Terpolymerisate von 104 bis 112°, während

eine unbehandelte Kontrollprobe einen Winkel von 0° aufweist

In der nachfolgenden Tabelle sind diese Teste noch weiter erläutert:

Zusammensetzung des Polymerisa- tes, Gew.-%			Ölabweisungsver- mögen, Berührungs- winkel gegen Hexa- decan,	Wasserabweisungs- vermögen, Berührungs- winkel, gegen Wasser,
A	B	C		
88	10	2	64	104
49	49	2	72	110
10	88	2	73	112
unbehandeltes Cellophane			0	0

(Die Komponenten A, B und C sind in Beispiel 11 erläutert.)

Anstatt die öl- und wasserabweisend machenden Mittel durch Aufklotzen aus wässrigen Suspensionen auf Gewebe aufzubringen, kann auch eine Suspension der abweisendmachenden Mittel auf die Oberfläche des textilen Gewebes oder des Papiers aufgesprührt werden; das Fasermaterial wird dann getrocknet und erhitzt, um dem auf den Behandlungsgut befindlichen abweisendmachenden Mittel Dauerhaftigkeit zu verleihen.

Dem Fachmann sind weitere Varianten dieses Verfahrens ohne weiteres gegeben.

BAD ORIGINAL

6. Mai 1968

P 28 014 IVc/8 k
 E.I. du Pont de Nemours
 and Company

Case 3A

Patentansprüche

1. Verfahren zum Öl- und Wasserabweisendmachen von Fasern und Folien aus synthetischen und natürlichen Hochpolymeren durch Imprägnieren mit fluorhaltigen Polymerisaten, dadurch gekennzeichnet, dass man das Behandlungsgut mit einer wässrigen Emulsion eines Mischpolymerisates von N-Methylolacrylamid bzw. -methacrylamid und einem oder mehreren Fluoralkylestern der Gruppe



worin Q den Acylrest der Acrylsäure oder der Methacrylsäure bedeutet, behandelt und das behandelte Gut etwa 30 Sekunden bis 5 Minuten auf etwa 100 bis 150° C erhitzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Behandlungsgut bis zu einer Trockenbeladung von 0,5 bis 10 % an Polymerisat behandelt.

- 1 - 809902/0821

Case 3A

3. Mittel zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch eine wässrige Emulsion eines Mischpolymerisates gemäß Anspruch 1, in welchem das N-Methylolacrylamid 0,25 bis 5 % vom Gesamtgewicht des Mischpolymerisates ausmacht.

4. Mischpolymerisat aus N-Methylolacrylamid bzw. -methacrylamid und einem oder mehreren Fluoralkylestern der Gruppe



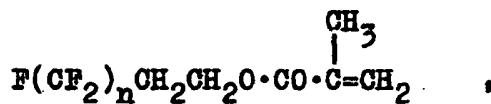
worin Q den Acylrest der Acrylsäure oder der Methacrylsäure bedeutet, mit einem Gehalt an N-Methylolacrylamid- bzw. -methacrylamideinheiten von 0,25 bis 5 Gew.-%.

5. Mischpolymerisat nach Anspruch 4 aus N-Methylolacrylamid und Methacrylsäure und Methacrylsäure-1H, 1H, 2H, 2H-tridecafluor-octylester.

6. Mischpolymerisat nach Anspruch 4 aus N-Methylolacrylamid und Acrylsäure-1H, 1H-pentadecafluorooctylester.

7. Mischpolymerisat nach Anspruch 4 aus N-Methylolacrylamid und einem Gemisch aus Methacrylsäurefluoralkylestern der allgemeinen Formel

Case 3A



in der n die Werte 6, 8 und 10 hat und diese drei Estereinheiten im Verhältnis 3 : 2 : 1 vorliegen.
